

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06101056 A**

(43) Date of publication of application: **12.04.94**

(51) Int. Cl. **C23C 18/48**

(21) Application number: **05168145**

(22) Date of filing: **07.07.93**

(30) Priority: **05.08.92 JP 04208750**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor: **TAKANO YOSHIHIKO
SENDA ATSUO**

(54) ELECTROLESS SOLDER PLATING BATH

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an electroless solder plating bath in which solder can autocatalytically be precipitated with an optional film thickness and a film compsn. by incorporating the bivalent ions of tin, the bivalent ions of lead, a complexing agent and a reducing agent contg. trivalent titanium ions therein.

CONSTITUTION: This electroless solder plating bath is a one contg. the bivalent ions of tin and the bivalent ions of lead as metallic ions, a complexing agent and a reducing agent contg. trivalent titanium ions, and in which solder can autocatalytically be precipitated regardless of being on a metal or an activated non-conductor substrate. The plating bath is used preferably at 40 to 80°C with pH5.0 to 11.0. Furthermore, its compsn. is suitably regulated, e.g. to 0.05 to 0.50mol/l trisodium citrate, 0.02 to 0.16mol/l EDTA disodium salt, 0.05 to 0.40mol/l nitrilotriacetic acid, 0.02

to 0.16mol/l $\text{SnCl}_2 + \text{PbCl}_2$ and 0.02 to 0.08mol/l TiCl_3 . By changing the bath temp., plating time, componental concn., pH or the like in this bath, plating having the optional film thickness and compsn. can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-101056

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C23C 18/48

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

| | | | |
|--------------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-168145 | (71) 出願人 | 000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)7月7日 | (72) 発明者 | 高野 良比古 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平4-208750 | (72) 発明者 | 千田 厚生 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内 |
| (32) 優先日 | 平4(1992)8月5日 | (74) 代理人 | 弁理士 深見 久郎 (外2名) |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 無電解半田めっき浴

(57) 【要約】

【目的】 銅もしくはニッケルなどの金属上、または活性化処理された不導体基体上に、自己触媒的に半田を析出させることが可能であり、任意の膜厚および皮膜組成に設定できる、無電解半田めっき浴を提供する。

【構成】 金属イオンとして錫の2価イオンおよび鉛の2価イオンと、錯化剤と、還元剤とを含み、還元剤が3価のチタンイオンを含む。めっき浴の温度は、40～80℃とされ、めっき浴のpHは、5.0～11.0とされる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属イオンとして錫の 2 価イオンおよび鉛の 2 価イオンと、錯化剤と、還元剤とを含み、前記還元剤が 3 価のチタンイオンを含む、無電解半田めっき浴。

クエン酸三ナトリウム

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

ニトリロ三酢酸

塩化第一錫+塩化鉛

三塩化チタン

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、無電解半田めっき浴に関するもので、特に、そのようなめっき浴に含まれる還元剤の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、半田めっきは、工業的には、ほとんど電気めっきにより行なわれている。しかしながら、電気めっきによる場合、電流分布などにより、膜厚の不均一などが発生するという問題がある。そのため、半田の皮膜を得るため、以下に述べるような電気めっき法に代わるいくつかの方法が検討されているが、それぞれには解決されるべき問題がある。

【0003】たとえば、無電解めっき法により、錫、鉛および半田のいずれかを析出させようとする場合、通常は無電解ニッケルめっきや無電解銅めっきで用いられている還元剤である、次亜リン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドまたはホウ水素化合物などを還元剤として用いることが考えられる。しかしながら、錫および鉛は、無電解ニッケルめっき浴または無電解銅めっき浴中に添加すると、めっき反応を抑制したり、停止させたりする、といった触媒毒性を示す元素として知られている。したがって、無電解半田めっき操作において、上述したような還元剤を用いても、半田を無電解的に析出させることができない。また、半田をわずかに析出させることができたとしても、錫および鉛は自己触媒性を有していないため、厚いめっき膜を形成することは到底不可能である。

【0004】また、チオ尿素を用いて銅上に置換析出させるめっき方法や、錫の不均化反応を利用した析出方法も報告されているが、前者は、強酸性溶液をめっき浴として用いるため、めっきされるべき基体が耐酸性でなければならないといった問題や、銅上でないと置換析出反応が起こらないといった問題がある。また、後者については、強アルカリ性でないと不均化反応が起こらないといった問題や、錫単体のみの反応であるといった問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】それゆえに、この発明の目的は、金属上であっても、活性化された不導体基体上であっても、自己触媒的に半田を任意の膜厚および任

【請求項 2】 めっき浴の温度が 40～80℃、めっき浴の pH が 5.0～11.0 である、請求項 1 に記載の無電解半田めっき浴。

【請求項 3】 以下の組成を有する、請求項 1 に記載の無電解半田めっき浴。

0.05～0.50mol / リットル

0.02～0.16mol / リットル

0.05～0.40mol / リットル

0.02～0.16mol / リットル

0.02～0.08mol / リットル

意の皮膜組成で析出させることができる無電解半田めっき浴を提供しようとするものである。

【0006】

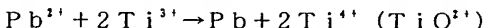
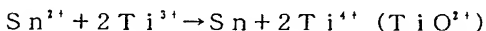
【課題を解決するための手段】この発明に係る無電解半田めっき浴は、上述した技術的課題を解決するため、金属イオンとして錫の 2 価イオンおよび鉛の 2 価イオンと、錯化剤と、還元剤とを含み、還元剤が 3 価のチタンイオンを含むことを特徴としている。

【0007】

【作用】この発明では、3 価のチタンイオンを還元剤として使用することにより、たとえば銅またはニッケルなどの金属上、あるいは SnCl₂ 溶液および PdCl₂ 溶液により活性化処理された不導体基体上に、自己触媒的に、半田めっき皮膜を析出させることができる。

【0008】この発明に係る無電解半田めっき浴を用いた無電解めっき反応においては、還元剤である 3 価のチタンイオンの酸化反応により生じる電子が、浴中の錫イオンおよび鉛イオンを還元し、これら錫および鉛イオンを金属状態になるまで変化させるものと考えられる。この変化を簡単に示すと以下になる。

【0009】



このめっき反応は、水素発生を伴わないので、無電解銅めっきなどにおける問題点として指摘されている異常析出が少ないという特徴を有している。ここで、被めっき物上に析出される半田めっき皮膜は、自己触媒的に反応を継続し、任意の厚みのめっき皮膜を形成することができる。また、3 価のチタンイオンを還元剤として使用することにより、錫および鉛は、触媒毒性を示すことがなくなる。

【0010】

【発明の効果】したがって、この発明によれば、たとえば、浴温、めっき時間等の操作により、任意の膜厚の半田皮膜を得ることができる。また、めっき浴中の錫の 2 価イオンと鉛の 2 価イオンとの濃度、浴の pH 等を変えることにより、任意の皮膜組成を得ることができる。

【0011】また、めっき浴の pH 値を 5.0～11.0 の弱酸性から弱アルカリ性の範囲内に設定できるので、基体が侵されることがほとんどなく、しかも、作業

20

30

40

50

上、危険性が低減する。

【0012】

【実施例】この発明による無電解半田めっき浴において用いられる錫の2価イオンとしては、たとえば、 SnCl_2 、 SnSO_4 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ などがある。また、鉛の2価イオンとしては、たとえば、 PbCl_2 、 PbSO_4 などがある。

【0013】2価の錫イオンと2価の鉛イオンとの錯化剤としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのアミノポリカルボン酸が用いられ得る。また、還元剤

クエン酸三ナトリウム
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム
ニトリロ三酢酸
塩化第一錫+塩化鉛
三塩化チタン

また、めっき浴の温度に関して、室温においてもめっき析出が可能であるが、析出速度を考慮すると、40～80℃の範囲が好ましい。40℃未満であると、析出速度が低下し、逆に80℃を超えると、めっき浴が分解しやすくなり、そのため、被めっき物以外への異常析出や析出物の沈殿が見られるようになる。

【0016】また、めっき浴のpHは、弱酸性から弱アルカリ性の領域、すなわち、5.0～11.0であることが好ましい。pHが5.0未満であると、析出速度が低下し、他方、11.0を超えると、めっき浴が分解しやすくなり、被めっき物以外への異常析出や析出物の沈殿が見られるようになる。pH調整剤としては、アンモニア水または炭酸ナトリウムなど、めっき浴中で金属イオンが水酸化物を生成しないようにできるものであれば

クエン酸三ナトリウム塩
EDTA・二ナトリウム塩
ニトリロ三酢酸 (NTA)
 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 PbCl_2
 TiCl_3
(pH調整: 28%アンモニア水)

SnCl_2 溶液と PbCl_2 溶液とにより活性化処理を施した、無電解Ni-Pめっき皮膜上に、pH9.0、70℃の条件で、60分のめっき処理を行なったところ、厚さ2μmの半田めっき皮膜を得た。このときの皮

クエン酸三ナトリウム塩
EDTA・二ナトリウム塩
ニトリロ三酢酸 (NTA)
 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 PbCl_2
チオ尿素
 TiCl_3
(pH調整: 28%アンモニア水)

酸浸漬した銅板上に、pH9.0、70℃の条件で、4

三酢酸が用いられ得る。その他、特定のイオンに対する錯化剤として明記できないが、クエン酸などのオキシカルボン酸を錯化剤として用いることもある。もちろん、以上列举した錯化剤は、一例にすぎず、これらに限定されるものではない。

【0014】3価のチタンイオンとしては、たとえば、 TiCl_3 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$ 、 TiI_3 、 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ などがある。

【0015】この発明の一実施例による無電解半田めっき浴は、上述した組成を考慮しながら、たとえば、以下のような組成を有するようによばれる。

0.05～0.50mol /リットル
0.02～0.16mol /リットル
0.05～0.40mol /リットル
0.02～0.16mol /リットル
0.02～0.08mol /リットル
よい。

【0017】また、無電解半田めっきが適用される被めっき物としては、ニッケルおよび銅などの金属、または、プラスチックやセラミックなどの非導電性のものがある。金属にめっきが適用される場合には、酸洗浄や研磨などにより、その表面を清浄にしておくことが好ましい。また、非導電性のものにめっきが適用される場合には、錫溶液とパラジウム溶液を用いて、その表面に予め触媒を付与しておくことが好ましい。

【0018】以下に、この発明に従って実施した実験例について記載する。

実験例 1

次のような組成の無電解半田めっき浴を準備した。

【0019】
0.34mol /リットル
0.08mol /リットル
0.20mol /リットル
0.08mol /リットル
0.0016mol /リットル
0.04mol /リットル

膜組成は、 $\text{Sn}:\text{Pb}=60:40$ であった。

【0020】実験例 2

次のような組成の無電解半田めっき浴を準備した。

【0021】
0.34mol /リットル
0.08mol /リットル
0.20mol /リットル
0.08mol /リットル
0.0016mol /リットル
0.08mol /リットル
0.04mol /リットル

5分間のめっき処理を施したところ、厚さ1μmの半田

(4)

特開平 6 - 1 0 1 0 5 6

5

6

めっき皮膜を得た。このときの皮膜組成は、 $\text{Sn} : \text{Pb} = 70 : 30$ であった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

06101056

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The non-electrolyzed solder plating bath in which the aforementioned reducing agent contains trivalent titanium ion including the divalent ion of tin and leaden divalent ion, a complexing agent, and a reducing agent as a metal ion.

[Claim 2] The non-electrolyzed solder plating bath according to claim 1 whose pH of 40-80 degrees C and a plating bath the temperature of a plating bath is 5.0-11.0.

[Claim 3] The non-electrolyzed solder plating bath according to claim 1 which has the following composition.

Citric-acid 3 sodium 0.05-0.50mol / liter disodium ethylenediaminetetraacetate 0.02-0.16mol / liter nitrilotriacetic acid 0.05-0.40mol / liter stannous chloride + lead chloride 0.02-0.16mol / liter titanium trichloride 0.02-0.08 mols/liter

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (b)(7)(D)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to improvement of the reducing agent especially contained in such a plating bath about a non-electrolyzed solder plating bath.

[0002]

[Description of the Prior Art] Now, industrially, solder plating is almost performed by electroplating. However, when based on electroplating, there is a problem that the ununiformity of thickness etc. occurs, by the current distribution etc. Therefore, although some methods of replacing with electroplating which is described below are examined in order to obtain the coat of solder, there is a problem which should be solved in each.

[0003] For example, when it is going to deposit either tin, lead and solder by the electroless-plating method, it is possible to use sodium hypophosphite, formaldehyde, or a HOU hydride etc. which is the reducing agent used with usual non-electrolyzed nickel plating and usual non-electrolytic-copper plating as a reducing agent. However, tin and lead are known as an element in which the catalyst poison nature of suppressing a plating reaction or making it stop is shown, if it adds during a non-electrolyzed nickel-plating bath or a non-electrolytic-copper plating bath. Therefore, in non-electrolyzed solder plating operation, even if it uses a reducing agent which was mentioned above, solder cannot be deposited in no electrolyzing. Moreover, though solder is able to be deposited slightly, since tin and lead do not have autocatalysis nature, it is impossible absolutely to form a thick plating film.

[0004] Moreover, although the plating method which carries out a substitution deposit on copper using thiourea, and the deposit method using the disproportionation of tin are also reported, the former has the problem that the base which should be galvanized must be acid resistance, and the problem that a substitution deposit reaction does not occur unless it is on copper, in order to use a strong acid nature solution as a plating bath. Moreover, about the latter, there are a problem that disproportionation does not occur unless it is strong-base nature, and a problem of being the reaction of only a tin simple substance.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] So, even if the purpose of this invention is on the nonconducting base activated even if it was on the metal, it is offering the non-electrolyzed solder plating bath which can deposit solder by arbitrary thickness and arbitrary coat composition in autocatalysis.

THIS PAGE BLANK (SP12)

[0006]

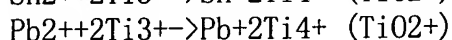
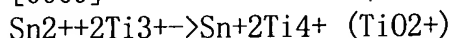
[Means for Solving the Problem] The non-electrolyzed solder plating bath concerning this invention is characterized by a reducing agent containing trivalent titanium ion including the divalent ion of tin and leaden divalent ion, the complexing agent, and the reducing agent as a metal ion in order to solve the technical problem mentioned above.

[0007]

[Function] They are a metal top, such as copper or nickel, or SnCl_2 by using trivalent titanium ion as a reducing agent in this invention. On the nonconducting base by which activation was carried out with the solution and PdCl_2 solution, a solder plating coat can be deposited in autocatalysis.

[0008] In the electroless-plating reaction using the non-electrolyzed solder plating bath concerning this invention, it is considered that it makes it change until the electron produced by oxidation reaction of the trivalent titanium ion which is a reducing agent returns the tin ion and lead ion under bath and will be in a metal state about these tin and lead ion. It is as follows when this change is shown briefly.

[0009]



Since this plating reaction is not accompanied by hydrogen generating, it has the feature that few unusual deposits pointed out as a trouble in non-electrolytic-copper plating etc. are. Here, the solder plating coat which deposits on a plated object can continue a reaction in autocatalysis, and can form the plating coat of arbitrary thickness. Moreover, it is lost by using trivalent titanium ion as a reducing agent that catalyst poison nature is shown of tin and lead.

[0010]

[Effect of the Invention] Therefore, according to this invention, the solder coat of arbitrary thickness can be obtained by operation of bath temperature, plating time, etc., for example. Moreover, arbitrary coat composition can be acquired by changing the concentration of the divalent ion of the tin under plating bath, and leaden divalent ion, pH of a bath, etc.

[0011] Since the pH value of a plating bath can be set up within the limits of weak alkalinity from the weak-acid nature of 5.0-11.0, a base is hardly invaded and, moreover, danger decreases on work.

[0012]

[Example] as the divalent ion of the tin used in the non-electrolyzed solder plating bath by this invention -- SnCl_2 , SnSO_4 , and $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ etc. -- it is moreover -- as leaden divalent ion -- PbCl_2 and PbSO_4 etc. -- it is

[0013] Amino polycarboxylic acids, such as a disodium ethylenediaminetetraacetate, may be used as a complexing agent of divalent tin ion and divalent lead ion. Moreover, nitrilotriacetic acid may be used as a complexing agent of the trivalent titanium ion which is a reducing agent. In addition, although it cannot write clearly as a complexing agent to specific ion, hydroxy acids, such as a citric acid, may be used as a complexing agent. Of course, it does not pass over the complexing agent enumerated above to an example, and it is not limited to these.

[0014] as trivalent titanium ion -- TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$, TiI_3 , and $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ etc. -- it is

[0015] Taking into consideration the composition mentioned above, the non-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

electrolyzed solder plating bath by one example of this invention is chosen so that it may have the following composition for example.

Citric-acid 3 sodium 0.05-0.50mol / liter disodium ethylenediaminetetraacetate 0.02-0.16 mols /liter nitrilotriacetic acid 0.05-0.40 mols A /liter stannous chloride + lead chloride 0.02-0.16mol / liter titanium trichloride Although a plating deposit is [in / a room temperature / about 0.02-0.08 mols/a liter and the temperature of a plating bath] possible When deposit speed is taken into consideration, the range of 40-80 degrees C is desirable. If deposit speed falls that it is less than 40 degrees C and it exceeds 80 degrees C conversely, it will become easy to decompose a plating bath, therefore the unusual deposit of those other than a plated object and precipitation of a sludge will come to be seen.

[0016] Moreover, as for pH of a plating bath, it is desirable that it is the field, 5.0-11.0, of weak alkalinity [nature / weak-acid]. / i.e., If deposit speed falls that pH is less than 5.0 and another side and 11.0 are exceeded, it will become easy to decompose a plating bath and the unusual deposit of those other than a plated object and precipitation of a sludge will come to be seen. What is necessary is just to be able to prevent a metal ion from generating a hydroxide for aqueous ammonia or a sodium carbonate in a plating bath as a pH regulator.

[0017] Moreover, as a plated object with which non-electrolyzed solder plating is applied, there is a thing of non-conducting, such as metals, such as nickel and copper, or plastics, and a ceramic. When plating is applied to a metal, it is desirable to make the front face pure by acid cleaning, polish, etc. Moreover, when plating is applied to the thing of non-conducting, it is desirable to give a catalyst beforehand to the front face using a tin solution and a palladium solution.

[0018] The example of an experiment carried out below according to this invention is indicated.

the example 1 of an experiment -- the non-electrolyzed solder plating bath of the following composition was prepared

[0019]

Citric-acid 3 sodium salt 0.34Mol / Liter EDTA, and Disodium Salt 0.08Mol / Liter Nitrilotriacetic Acid (NTA) 0.20Mol / Liter SnCl₂, and 2H₂O 0.08 Mols/Liter PbCl₂ 0.0016 Mols/Liter TiCl₃ 0.04 Mols/Liter (PH Adjustment : 28% Aqueous Ammonia) SnCl₂ A solution and PdCl₂ On the non-electrolyzed [which gave activation with the solution] nickel-P plating coat, on pH 9.0 and 70-degree C conditions, when plating processing for 60 minutes was performed, the solder plating coat with a thickness of 2 micrometers was obtained. The coat composition at this time was Sn:Pb=60:40.

[0020] the example 2 of an experiment -- the non-electrolyzed solder plating bath of the following composition was prepared

[0021]

Citric-acid 3 sodium salt 0.34Mol / Liter EDTA, and Disodium Salt 0.08 mols /liter nitrilotriacetic acid (NTA) 0.20 mols /liter SnCl₂ and 2H₂O 0.08 mols/the liter PbCl₂ 0.0016mol / liter thiourea 0.08 mols/liter TiCl₃ 0.04 mols/liter (pH adjustment : 28% aqueous ammonia)

On the copper plate which carried out acid dipping, on pH 9.0 and 70-degree C conditions, when plating processing for 45 minutes was performed, the solder plating coat with a thickness of 1 micrometer was obtained. The coat composition at this time was Sn:Pb=70:30.

THIS PAGE BLANK (USPTO)